

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES ADMINISTRATION DE LA POLITIQUE COMMERCIALE



REC'D 23 NOV 2004

WIPO PCT

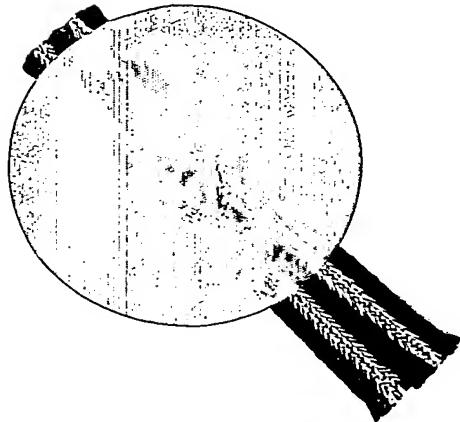
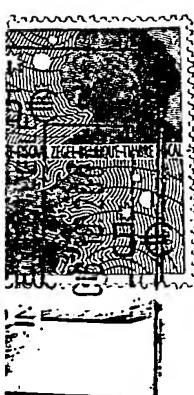
Il est certifié que les annexes à la présente sont la copie fidèle de documents accompagnant une demande de brevet d'invention tels que déposée en Belgique suivant les mentions figurant au procès-verbal de dépôt ci-joint.

Bruxelles, le -6.-10-2004

Pour le Conseiller de l'Office
de la Propriété industrielle

Le fonctionnaire délégué,

PETIT M.
Conseiller adjoint



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

SERVICE PUBLIC FEDERAL
ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

PROCES-VERBAL DE DEPOT D'UNE
DEMANDE BREVET D'INVENTION

Administration de la Régulation
et de l'Organisation des marchés

N° 2003/0666

Office de la Propriété Intellectuelle

Aujourd'hui, le 17/12/2003 à Bruxelles, 15 heures 15 minutes

en dehors des heures d'ouverture de bureau de dépôt, l'OFFICE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE a reçu un envoi postal contenant une demande en vue d'obtenir un brevet d'invention relatif à PROCEDE DE REVETEMENT D'UNE SURFACE METALLIQUE PAR UNE COUCHE ULTRAFINE.

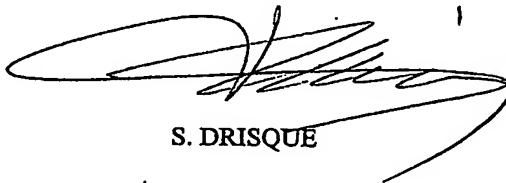
introduite par VAN MALDEREN Michel

agissant pour : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES ASBL
CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE VZW
Rue Montoyer, 47
B-1000 BRUXELLES

En tant que mandataire agréé
 avocat
 établissement effectif du demandeur
 le demandeur

La demande, telle que déposée, contient les documents nécessaires pour obtenir une date de dépôt conformément à l'article 16, § 1er de la loi du 28 mars 1984.

Le fonctionnaire délégué,



S. DRISQUE

Bruxelles, le 17/12/2003

U

SERVICE PUBLIC FEDERAL
ECONOMIE, P.M.E.
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

1000 BRUXELLES, 23.03.2004
North Gate III
Boulevard du Roi Albert II, 16
téléphone (02)206 41 11
fax (02)206 57 50

DIRECTION GÉNÉRALE DE LA RÉGULATION
ET DE L'ORGANISATION DU MARCHÉ
Office de la Propriété intellectuelle

Monsieur VAN MALDEREN M..
OFFICE VAN MALDEREN S.P.R.L.

Bld de la Sauvenière 85/043
4000 LIEGE

votre avis du
26.02.04

votre référence
P.CRM.00/MF

notre référence
E3.PIIIE/DW 1.014.525

556871 annexes

Objet : Changement d'adresse

Monsieur,

J'ai l'honneur d'accuser réception d'une lettre entrée au Département le 16.03.04, par laquelle vous notifiez à l'Office de la Propriété Intellectuelle que

CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES

titulaire du brevet 1.014.525 du 04.12.01

titulaire des demandes de brevets 2002/0192 du 03.08.02 - 2002/0421 du 02.07.02 - 2002/0389 du 14.06.02 - 2002/0503 du 26.08.02 - 2003/0161 du 14.03.03 - 2002/0338 du 22.05.02 - 2002/0688 du 29.11.02 - 2002/0683 du 25.11.02 - 2003/0131 du 27.02.03 - 2003/0097 du 12.02.03 - 2003/0512 du 29.09.03 - 2003/0153 du 12.03.03 - 2003/0375 du 25.06.03 - 2003/0480 du 08.09.03 - 2003/0666 du 17.12.03 - 2004/0065 du 06.02.04 - 2004/0085 du 13.02.04

a changé d'adresse et que celle-ci est actuellement

Avenue Ariane 5
1200 BRUXELLES

L'enregistrement de cette notification a pris effet en date du 16.03.04

Veuillez agréer, Monsieur, l'assurance de ma considération distinguée.

Le fonctionnaire délégué

INFORMATIQUE
INFORMATICA

DE WULF M.M.
Assistant administratif

PROCEDE DE REVETEMENT D'UNE SURFACE METALLIQUE PAR UNE
COUCHE ULTRAFINE

10 Objet de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte à l'amélioration du procédé décrit dans la demande de brevet internationale WO-A-03/048403 grâce à l'utilisation d'additifs chimiques influençant la réaction de dépôt d'une 15 couche ultrafine de nanoparticules d'oxyde. L'ajout de tels composés permet d'obtenir des couches d'épaisseur encore plus faible que dans la demande de brevet précitée, c'est-à-dire d'épaisseur typiquement inférieure à 100 nm.

20 Arrière-plan technologique et état de la technique

[0002] Le procédé décrit dans la demande WO-A-03/048403 A1 s'inscrit dans un projet global de réduction des coûts de production des bandes métalliques pré-peintes. Dans ce cadre, les sidérurgistes souhaitent intégrer le 25 procédé de laquage en fin de ligne de galvanisation.

[0003] La principale difficulté pour parvenir à ce résultat a été de trouver un traitement de conversion de la bande suffisamment rapide pour être placé entre la galvanisation et le traitement de peinture. Le procédé 30 précité a aussi été pensé comme une alternative aux traitements à base de chromates.

[0004] Basé sur l'utilisation de la chaleur résiduelle de la bande après galvanisation et essorage, ce procédé ne demande aucun apport énergétique extérieur pour 35 fonctionner.

[0005] Côté installation, ce dernier est de préférence réalisé dans le brin descendant qui suit le bain de zinc. D'un point de vue pratique, il peut être installé à la place de la cuve d'eau déminéralisée qui finalise le 5 refroidissement par jets à brouillard d'eau. Le système compact de dépôt envisagé ici peut être un bain ou un système d'aspersion (lame d'eau, jet par spray, etc.). Ainsi, moyennant quelques modifications, l'investissement pour le nouvel équipement est limité.

10

Premier enjeu : couche ultrafine

[0006] Les couches ultrafines, typiquement inférieures à 100 nm, réalisées selon la méthode proposée ne sont envisageables que pour des solutions faiblement 15 concentrées en particules, des températures de bande faibles ou encore les deux. La possibilité de pouvoir produire des dépôts de ce type aussi bien pour des solutions fortement concentrées en nanoparticules et/ou à haute température serait très appréciable pour une 20 adaptation aisée en ligne du procédé.

[0007] De plus, cet objectif est crucial pour l'obtention d'un dépôt parfaitement adhérent au métal et pour une bonne cohésion interne de la couche d'oxyde. En effet, pour une solution faiblement concentrée, les 25 nanoparticules en suspension sont loin les unes des autres et donc peu enclines à s'agglomérer correctement lors de l'évaporation du solvant.

[0008] Cependant, un problème engendré par l'utilisation de solutions moyennement et fortement 30 concentrées est la formation de surépaisseurs localisées qui forment un réseau de "nervures", très friable à la surface du dépôt d'oxyde, comme illustré sur la figure 1. Celles-ci proviennent de la précipitation préférentielle à l'interface entre la solution et la phase vapeur engendrée

pendant la trempe, comme décrit schématiquement sur la figure 2. Ceci est visible à la fois sur les échantillons réalisés en bain (figure 2.a) ou par aspersion (figure 2.b) et est néfaste pour l'accrochage ultérieur d'une peinture.

5 [0009] On connaît, par le document JP-A-63 072887, un procédé de production d'une bande d'acier au trempé à chaud présentant une excellente résistance à la corrosion et une bonne résistance mécanique, tel que, avant séchage de la première couche constituée de zinc ou d'aluminium, on 10 pulvérise à la surface de la bande une solution aqueuse contenant de la silice et/ou de l'aluminium dissous, du silicate de lithium, etc., pour former une couche d'oxyde comprenant SiO_2 , Al_2O_3 ou Li_2SiO , individuellement ou dans un mélange. Cependant, un film de chromate est formé en 15 outre sur la couche d'oxyde pour augmenter la résistance à la corrosion et l'adhérence de la couche d'oxyde, contrairement au procédé de la demande antérieure WO-A-03/048403, qui était exempt de chrome hexavalent. Ceci montre qu'une bonne adhérence des nanoparticules est loin 20 d'être évidente.

[0010] Le document JP-A-62 166667 divulgue un procédé de formation d'une couche d'oxyde à la surface d'une bande d'acier revêtue au trempé à chaud d'une couche de Zn ou d'alliage Zn-Al, en vue de prévenir la 25 décoloration en gris foncé de la bande. Une solution contenant un ou plusieurs des oxydes ZrO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , ZrBiO_4 et Sb_2O_3 est pulvérisée sur la bande après trempé et dont la température est $\geq 100^\circ\text{C}$ à une concentration dans l'intervalle 1-100 mg/m². L'eau est 30 évaporée par la chaleur intense de la bande d'acier, avec formation du film d'oxyde. Un film de chromate est formé ensuite sur la couche d'oxyde précitée. Il est à noter que le contrôle de l'épaisseur de la couche n'est pas envisagé

ni décrit alors qu'il est crucial pour la bonne adhérence du dépôt. Il semble que la couche de chromate est là pour compenser cette lacune.

5 Second enjeu : une meilleure stabilité de la solution en fonction de la température

[0011] En plongeant dans le bain, la bande transfère sa chaleur à la solution colloïdale. Afin d'éviter une surchauffe de cette dernière et donc une dégradation du bain, il est évidemment prévu d'évacuer le trop plein d'énergie grâce à une circulation extérieure et un échangeur de chaleur. Or, malgré la présence de cette installation, on a constaté une dégradation de la solution. Il semble qu'en soit responsable l'excès de chaleur stocké à l'interface métal-solution qui provoque la précipitation de la solution.

[0012] Afin de pouvoir garantir une durée de vie du bain satisfaisante, il est indispensable de trouver une méthode pour permettre l'utilisation de la solution même jusqu'à ébullition du solvant.

Troisième enjeu : une plus grande marge de manœuvre

[0013] Il est possible d'adapter l'équipement de refroidissement précédent le bac contenant la solution colloïdale ou les rampes de sprays afin de pouvoir assurer une température d'entrée constante au cours du temps. La maîtrise de ce paramètre est nécessaire pour assurer une épaisseur constante du dépôt de nanoparticules sur le substrat.

[0014] Cependant, pour être concurrentiel par rapport à un traitement à bande froide placée au même endroit, outre la gestion du bain qui est commune, il serait préférable de pouvoir s'affranchir des exigences sur la précision de la température ou de les réduire. Ainsi,

afin d'être moins contraignant pour l'utilisateur, ce procédé se doit de pouvoir fonctionner avec une incertitude assez élevée sur la valeur de la température.

[0015] Un autre inconvénient d'un traitement dit 5 "dépôt-trempe" comme celui-ci par rapport à un procédé à froid est qu'il est, en plus d'être influencé par un changement de température du substrat, sensible à une variation d'épaisseur de la bande. En effet, à température donnée, pour un matériau donné, la quantité d'énergie 10 thermique emmagasinée est fonction du volume du corps, donc de l'épaisseur dans le cas d'un produit plat. Or, sur une ligne de galvanisation, on peut traiter des bandes d'acier d'épaisseurs différentes.

15 Buts de l'invention

[0016] La présente invention vise à fournir un procédé pour recouvrir un métal d'un film d'oxyde protecteur ultrafin, de préférence de silicium, titane, zirconium, cérium, yttrium ou antimoine.

20 [0017] Un but complémentaire de l'invention est de permettre une souplesse maximum du procédé par rapport à la température d'entrée de la bande dans le bain.

[0018] Un autre but de l'invention est de garantir une reproductibilité du dépôt en terme d'épaisseur à faible 25 ou fort poids de couche.

[0019] Un autre but de l'invention est de garantir une durée de vie de la solution conforme aux exigences du métallurgiste.

30 Principaux éléments caractéristiques de l'invention

[0020] Un premier objet de la présente invention concerne un procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement comme une bande métallique en acier, le

revêtement formé étant un film ultrafin d'épaisseur comprise entre 10 à 100 nm, déposé sur le substrat :

- à partir d'une solution contenant des nanoparticules d'oxydes,
- 5 - dans des conditions de pH contrôlé,
- ledit substrat étant à une température supérieure à 120°C,
- la durée totale du dépôt étant inférieure à 5 secondes, et de préférence inférieure à 1 seconde,
- 10 caractérisé en ce qu'au moins un additif chimique, appelé affineur, est incorporé dans ladite solution, ledit affineur ayant, mutatis mutandis, un effet antagoniste par rapport à la formation dudit revêtement.

[0021] Dans le cadre de l'invention, le substrat à revêtir est soit un métal nu, de préférence l'acier, l'acier inoxydable (ou inox), l'aluminium, le zinc ou le cuivre, soit un premier métal revêtu d'un second métal, de préférence une bande d'acier recouverte d'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou d'un alliage d'au moins deux de ces métaux.

[0022] Les nanoparticules comprennent des oxydes, de préférence SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , Sb_2O_5 , Y_2O_3 , ZnO , SnO_2 , ou des mélanges de ces oxydes, sont hydrophiles et/ou hydrophobes, ont une taille comprise entre 1 et 100 nm et se trouvent dans la solution à une teneur comprise entre 0,1 et 10 %, et de préférence entre 0,1 et 1%.

[0023] La concentration en affineur est comprise entre 1 et 20 g par litre (g/L) de solution, de préférence entre 5 et 10 g/L.

30 [0024] Plus particulièrement, l'affineur utilisé pour un dépôt de nanoparticules de silice est sélectionné dans le groupe de composés constitué par le catéchol et ses dérivés, les acides fluorhydrique et borique, les borates,

les carbonates et hydrogénocarbonates de sodium et de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les amines solubles dans l'eau. L'affineur utilisé pour un dépôt de nanoparticules d'oxyde stanneux ou stannique est 5 sélectionné dans le groupe de composés constitué par les borates, les carbonates et hydrogénocarbonates de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les amines solubles dans l'eau. L'affineur utilisé pour un dépôt de nanoparticules d'oxydes de cérium et zirconium est 10 sélectionné dans le groupe de composés constitué par les acides fluorhydrique, borique et carboxyliques, et de préférence les acides formique, acétique, ascorbique et citrique.

[0025] Toujours selon l'invention, le pH de la 15 solution est adapté de façon à permettre le décapage d'oxydes superficiels sur le substrat métallique lors de son contact avec la solution, à conférer aux particules une charge électrique maximale pour éviter tout agglomérat dans la solution et à rendre les particules les plus réactives 20 possible sans déstabiliser la solution.

[0026] En particulier, le pH des solutions à base de nanoparticules de SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO ou Sb_2O_5 est basique et de préférence compris entre 9 et 13. Le pH des solutions à base de nanoparticules de ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 ou Sb_2O_5 est 25 acide et de préférence compris entre 1 et 5.

[0027] Avantageusement, le pH des solutions à base de mélange de nanoparticules est adapté pour que la solution soit stable dans le temps. De préférence, dans le cas d'une couche superficielle du substrat contenant une 30 composante de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH est choisi soit basique, soit acide.

[0028] Selon une première modalité d'application préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par immersion

de durée contrôlée du substrat dans un bac de trempe contenant la solution.

[0029] Selon une deuxième modalité d'application préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par 5 projection de la solution sur le substrat au moyen d'un gicleur, c'est-à-dire un dispositif, assisté ou non, à gaz sous pression, qui projette des gouttelettes de la solution.

[0030] Selon une troisième modalité d'application 10 préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par dépôt de la solution sur le substrat au moyen d'un rouleau.

[0031] Avantageusement, la solution qui vient en contact avec la bande est maintenue à une température inférieure à 100°C et de préférence inférieure à 80°C.

15 [0032] Avantageusement encore, la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 125°C et inférieure à 250°C.

[0033] Lorsque le substrat possède déjà un revêtement métallique avant le traitement, la température 20 du substrat au début du dépôt est avantageusement supérieure à 125°C et inférieure de 30 à 100°C à la température de fusion du métal de revêtement.

[0034] Lorsque le substrat possède un revêtement métallique effectué par trempage, comme par galvanisation 25 au trempé, le dépôt est avantageusement effectué juste après le dépôt du revêtement métallique, avant que le substrat ne refroidisse.

[0035] De préférence, dans le cas d'un substrat sujet à une oxydation trop importante pour que celle-ci 30 soit éliminée pendant le dépôt, on protège le substrat de contacts importants avec l'air grâce à un gaz neutre comme l'azote (N₂) ou l'argon.

[0036] De préférence encore, le dépôt en limité dans le temps en faisant varier la hauteur d'immersion dans le

cas d'un dépôt dans une solution ou la longueur arrosée dans le cas d'une projection de la solution par des gicleurs.

[0037] Toujours selon l'invention, la solution est 5 une solution aqueuse ou comprend tout autre solvant capable de disperser efficacement lesdites nanoparticules.

[0038] On ajoute avantageusement à la solution de nanoparticules des agents pour l'amélioration de la résistance à la corrosion et/ou l'adhérence avec le 10 substrat ou la peinture, et/ou pour favoriser le glissement lors du formage.

[0039] On peut prévoir dans le procédé de l'invention que le substrat revêtu peut être rincé après post-traitement au moyen d'eau ou d'une solution à base de 15 silanes organiques ou d'acide carboxylique contenant une fonction susceptible de former une liaison forte avec l'organique.

[0040] De préférence, le procédé de l'invention comprend des moyens :

20 - de mesure et de régulation du pH en continu,
- pour assurer le renouvellement de la solution et l'élimination des produits excédentaires de la réaction,
- pour assurer le mélange homogène du bain, en vue d'éviter des turbulences à sa surface.

25 [0041] Selon une modalité d'exécution avantageuse, on contrôle la température de la bande et du bain, le temps de séjour de la bande dans le bain, la concentration en nanoparticules dans le bain et le pH du bain. De même, le cas échéant, on contrôle avantageusement la température de 30 la bande, le temps d'arrosage, la concentration en nanoparticules dans la solution projetée, le débit de projection et le pH.

[0042] Un deuxième objet de la présente invention concerne une installation pour le revêtement d'une bande d'acier, comprenant un dispositif pour l'obtention d'une deuxième couche de revêtement sur une première couche de revêtement obtenue par trempage à chaud ou par projection de jets, par mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus, caractérisée en ce que ladite installation est située après des éléments assurant les opérations d'essorage et de solidification de la première couche de revêtement, ladite deuxième couche de revêtement étant réalisée dans cette installation à une température inférieure d'au moins 100°C à la température de solidification de la première couche de revêtement.

[0043] Un troisième aspect de la présente invention concerne un produit métallurgique plat ou long, de préférence bande, fil, profilé ou tube, revêtu d'une couche protectrice ultrafine au moyen du procédé décrit ci-dessus, caractérisé en ce que ladite couche protectrice comprend des nanoparticules d'oxyde ou de mélange de ces oxydes, de préférence Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , Sb_2O_5 , ZrO_2 , CeO_2 et présente une épaisseur inférieure à 100 nm.

[0044] Avantageusement, l'invention se rapporte à un produit métallurgique de type bande revêtue comme il a été décrit, dont l'épaisseur, éventuellement celle de départ avant réalisation d'un profilé ou un tube, est comprise entre 0,15 et 5 mm.

Brève description des figures

[0045] La figure 1, déjà mentionnée, représente un cliché de microscopie électronique à balayage d'une surface traitée selon l'invention, une couche de SiO_2 étant déposée avec une concentration de 2% en masse.

[0046] Les figures 2.a et 2.b, déjà mentionnées, représentent schématiquement les zones de précipitation

potentielles lors de la mise en œuvre du procédé de l'invention, respectivement en bain (a) ou par spray (b).

[0047] La figure 3 représente graphiquement l'évolution, mesurée par XPS, de l'épaisseur du revêtement 5 de silice sur acier galvanisé mis en œuvre selon la présente invention, en fonction de la température. Le revêtement est obtenu par trempe dans une solution à 2 % en SiO_2 , avec et sans influence d'un affineur, en l'espèce le borate de sodium (5g/L),

10

Description d'une forme d'exécution préférée de l'invention

[0048] L'innovation apportée dans le cadre de la présente invention repose sur le principe d'obtention de couches ultrafines de nanoparticules d'oxydes, où 15 l'épaisseur desdites couches est limitée par l'incorporation dans le bain d'additifs chimiques antagonistes à la réaction de dépôt, qui sont appelés de ce fait "affineurs" par la Demanderesse.

[0049] Le phénomène de précipitation lors du dépôt 20 et la stabilité du bain procèdent des mêmes principes chimiques. En effet, la précipitation par trempe est une compétition entre deux mécanismes opposés. On a, d'un part, la force qui permet la stabilité de la solution et donc la rupture des liaisons entre nanoparticules et d'autre part 25 celle qui permet la précipitation.

[0050] Pour contrôler au mieux ces phénomènes, des composés comprenant certains éléments chimiques bien particuliers sont introduits dans la solution.

[0051] Le rôle de ces composés est de catalyser la 30 dissolution de la couche ultra-mince et donc de lutter contre la précipitation massive et chaotique, c'est-à-dire éliminer le réseau de nervures en surface de l'oxyde par exemple. Ces composés sont appelés par la Demanderesse "affineurs" parce qu'ils permettent de diminuer le poids de

la couche du dépôt. Ils sont en quelque sorte, d'un point de vue chimique, des "poisons" pour la réaction de dépôt.

[0052] La découverte de ces composés antagonistes pour la réaction permet d'envisager des qualités de dépôt 5 équivalentes ou meilleures que celles obtenues par des traitements conventionnels à froids.

[0053] Ils peuvent permettre, dans une gamme de température de bande très large d'obtenir une épaisseur de dépôt de nanoparticules homogène (voir figure 3) et donc un 10 contrôle performant du poids de couche du dépôt. Il est aussi intéressant de constater que l'addition de ces espèces chimiques permet un dépôt à des températures plus basses, éventuellement descendant jusqu'à 120°C.

[0054] Ils peuvent aussi permettre selon leur 15 concentration dans le bain d'obtenir des couches d'épaisseur ultrafine pour toute concentration en nanoparticules.

[0055] Ce type de composé doit être soluble dans le solvant dans les gammes de pH des solutions colloïdales 20 envisagées et ne pas provoquer une déstabilisation de la suspension. En outre, grâce à leur capacité à rompre les liaisons inter-nanoparticules, ils peuvent augmenter le domaine de stabilité des solutions colloïdales, soit en température, soit en pH ou les deux.

25 [0056] Pour être performant, il faut que l'efficacité de ces composés augmente avec la température.

[0057] Selon la présente invention, ce sont des espèces minérales ou organiques qui sont associées à un ou plusieurs types de nanoparticules. Ainsi, un affineur pour 30 la silice n'est pas forcément adapté à l'oxyde de zirconium.

[0058] Pour le dépôt de nanoparticules de silice, les espèces les plus efficaces sont principalement, le catéchol, les acides fluorhydrique et borique ou les

borates, les carbonates et hydrogénocarbonates de sodium et de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les amines solubles dans l'eau.

[0059] Pour les oxydes stanneux et stanniques, on 5 utilisera avantageusement les borates, les carbonates et hydrogénocarbonates de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les amines solubles dans l'eau.

[0060] Enfin, pour les oxydes de cérium et de zirconium, les acides fluorhydrique, borique ou 10 carboxyliques comme les acides formique, acétique, ascorbique et citrique seront avantageusement utilisés.

[0033] Une fois le dépôt réalisé, le surplus de nanoparticules non agglomérées sous l'effet des affineurs et les affineurs résiduels eux-mêmes peuvent être 15 rapidement éliminés par un rinçage.

[0034] Il est aussi intéressant de souligner que pour rester dans une logique de respect de l'environnement, les composés utilisés ne sont pas cancérigènes.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement comme une bande métallique en acier, le revêtement formé étant un film ultrafin d'épaisseur comprise entre 10 à 100 nm, déposé sur le substrat :

- à partir d'une solution contenant des nanoparticules d'oxydes,
- dans des conditions de pH contrôlé,
- ledit substrat étant à une température supérieure à 10 120°C,
- la durée totale du dépôt étant inférieure à 5 secondes, et de préférence inférieure à 1 seconde, caractérisé en ce qu'au moins un additif chimique, appelé affineur, est incorporé dans ladite solution, ledit affineur ayant, mutatis mutandis, un effet antagoniste par rapport à la formation dudit revêtement.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat à revêtir est soit un métal nu, de préférence l'acier, l'acier inoxydable (ou inox), l'aluminium, le zinc ou le cuivre, soit un premier métal revêtu d'un second métal, de préférence une bande d'acier recouverte d'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou d'un alliage d'au moins deux de ces métaux.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les nanoparticules comprennent des oxydes, de préférence SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , Sb_2O_5 , Y_2O_3 , ZnO , SnO_2 , ou des mélanges de ces oxydes, sont hydrophiles et/ou hydrophobes, ont une taille comprise entre 1 et 100 nm et se trouvent dans la solution à une teneur comprise entre 0,1 et 10 %, et de préférence entre 0,1 et 1 %.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la

concentration en affineur est comprise entre 1 et 20 g par litre (g/L) de solution, de préférence entre 5 et 10 g/L.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'affineur utilisé pour un dépôt de nanoparticules de silice est sélectionné dans le groupe de composés constitué par le catéchol et ses dérivés, les acides fluorhydrique et borique, les borates, les carbonates et hydrogénocarbonates de sodium et de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les amines solubles 10 dans l'eau.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'affineur utilisé pour un dépôt de nanoparticules d'oxyde stanneux ou stannique est sélectionné dans le groupe de composés constitué par les borates, les carbonates et hydrogénocarbonates de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les amines solubles 15 dans l'eau.

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'affineur utilisé pour un dépôt de nanoparticules d'oxydes de cérium et zirconium est 20 sélectionné dans le groupe de composés constitué par les acides fluorhydrique, borique et carboxyliques.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'affineur utilisé pour un dépôt de nanoparticules d'oxydes de cérium et zirconium est 25 sélectionné dans le groupe de composés constitué par les acides formique, acétique, ascorbique et citrique.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pH de la solution est 30 adapté de façon à permettre le décapage d'oxydes superficiels sur le substrat métallique lors de son contact avec la solution, à conférer aux particules une charge électrique maximale pour éviter tout agglomérat dans la

solution et à rendre les particules les plus réactives possible sans déstabiliser la solution.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le pH des solutions à base de 5 nanoparticules de SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO ou Sb_2O_5 est basique et de préférence compris entre 9 et 13.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le pH des solutions à base de nanoparticules de ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 ou Sb_2O_5 est acide et de 10 préférence compris entre 1 et 5.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que le pH des solutions à base de mélange de nanoparticules est adapté pour que la solution soit stable dans le temps.

15 13. Procédé selon les revendications 9, caractérisé en ce que, dans le cas d'une couche superficielle du substrat contenant une composante de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH est basique.

20 14. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que, dans le cas d'une couche superficielle du substrat contenant une composante de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution est acide.

25 15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par immersion de durée contrôlée du substrat dans un bac de trempe contenant la solution.

30 16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par projection de la solution sur le substrat au moyen d'un gicleur, c'est-à-dire un dispositif, assisté ou non, à gaz sous pression, qui projette des gouttelettes de la solution.

17. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par dépôt de la solution sur le substrat au moyen d'un rouleau.

18. Procédé suivant la revendication 1, 5 caractérisé en ce que la solution qui vient en contact avec la bande est maintenue à une température inférieure à 100°C et de préférence inférieure à 80°C.

19. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la température du substrat au début 10 du dépôt est supérieure à 125°C et inférieure à 250°C.

20. Procédé suivant la revendication 19, caractérisé en ce que, lorsque le substrat possède déjà un revêtement métallique avant le traitement, la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 125°C et 15 inférieure de 30 à 100°C à la température de fusion du métal de revêtement.

21. Procédé suivant la revendication 20, caractérisé en ce que, lorsque le substrat possède un revêtement métallique effectué par trempage, comme par 20 galvanisation au trempé, le dépôt est effectué juste après le dépôt du revêtement métallique, avant que le substrat ne refroidisse.

22. Procédé suivant la revendication 21, caractérisé en ce que, dans le cas d'un substrat sujet à 25 une oxydation trop importante pour que celle-ci soit éliminée pendant le dépôt, on protège le substrat de contacts importants avec l'air grâce à un gaz neutre comme l'azote ou l'argon.

23. Procédé suivant la revendication 20 ou 30 21, caractérisé en ce que le dépôt en limité dans le temps en faisant varier la hauteur d'immersion dans le cas d'un dépôt dans une solution ou la longueur arrosée dans le cas d'une projection de la solution par des gicleurs.

24. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution est une solution aqueuse ou comprend tout autre solvant capable de disperser efficacement lesdites nanoparticules.

5 25. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution de nanoparticules des agents pour l'amélioration de la résistance à la corrosion et/ou l'adhérence avec le substrat ou la peinture, et/ou pour favoriser le glissement 10 lors du formage.

26. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat revêtu peut être rincé après post-traitement au moyen d'eau ou d'une solution à base de silanes organiques ou d'acide carboxylique 15 contenant une fonction susceptible de former une liaison forte avec l'organique.

27. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens :
- de mesure et de régulation du pH en continu,
20 - pour assurer le renouvellement de la solution et l'élimination des produits excédentaires de la réaction,
- pour assurer le mélange homogène du bain, en vue d'éviter des turbulences à sa surface.

28. Procédé selon la revendication 15, 25 caractérisé en ce qu'on contrôle la température de la bande et du bain, le temps de séjour de la bande dans le bain, la concentration en nanoparticules dans le bain et le pH du bain.

29. Procédé selon la revendication 16, 30 caractérisé en ce qu'on contrôle la température de la bande, le temps d'arrosage, la concentration en nanoparticules dans la solution projetée, le débit de projection et le pH.

30. Installation pour le revêtement d'une bande d'acier, comprenant un dispositif pour l'obtention d'une deuxième couche de revêtement sur une première couche de revêtement obtenue par trempage à chaud ou par projection de jets, par mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite installation est située après des éléments assurant les opérations d'essorage et de solidification de la première couche de revêtement, ladite deuxième couche de revêtement étant réalisée dans cette installation à une température inférieure d'au moins 100°C à la température de solidification de la première couche de revêtement.

31. Produit métallurgique plat ou long, de préférence bande, fil, profilé ou tube, revêtu d'une couche protectrice ultrafine au moyen du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisé en ce que ladite couche protectrice comprend des nanoparticules d'oxyde ou de mélange de ces oxydes, de préférence Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , Sb_2O_5 , ZrO_2 , CeO_2 et présente une épaisseur inférieure à 100 nm.

32. Produit métallurgique de type bande revêtue, selon la revendication 31, dont l'épaisseur, éventuellement celle de départ avant réalisation d'un profilé ou un tube, est comprise entre 0,15 et 5 mm.

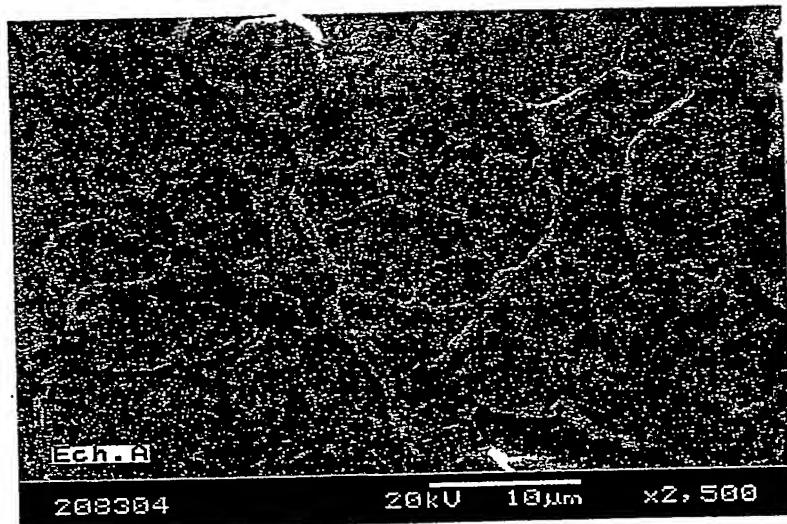


FIG.1



FIG.2.a

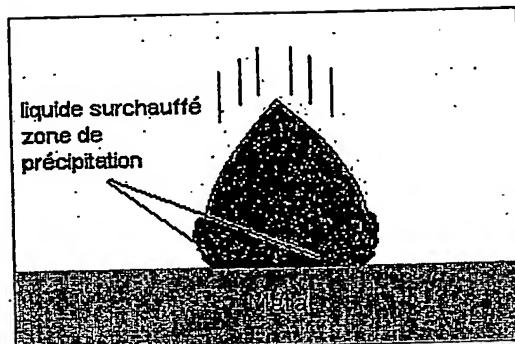


FIG.2.b

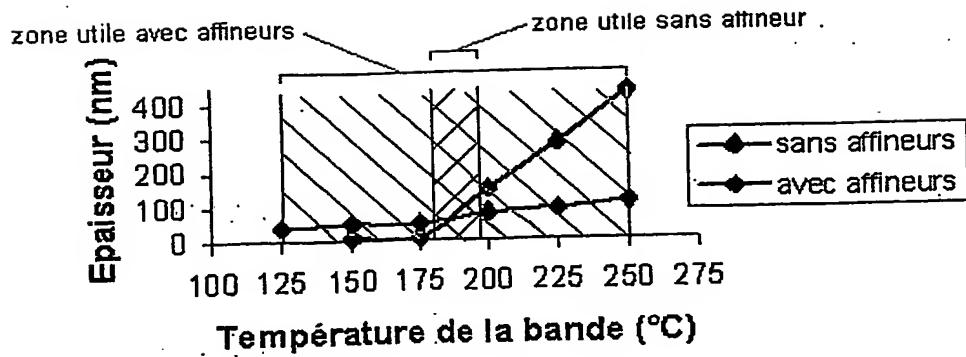


FIG.3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.